

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

72237

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Kl. 12o,25

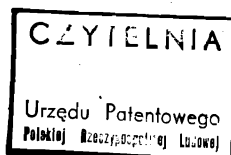
Zgłoszono: 17.05.1971 (P. 148219)

Pierwszeństwo: _____

MKP C07c 13/20

Zgłoszenie ogłoszono: 15.04.1973

Opis patentowy opublikowano: **15.10.1974**



Twórcy wynalazku: Jerzy P. Gawłowski, Marian Gucwa, Tadeusz Jagiełło, Andrzej Kasznia, Aleksander Uszyński

Uprawniony z patentu tymczasowego: Zakłady Azotowe im. F. Dzierżyńskiego, Tarnów (Polska)

Sposób wytwarzania cykloheksenu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania cykloheksenu z wysokowrzących frakcji uzyskanych z pozostałości po destylacji cykloheksanolu i/lub cykloheksanonu otrzymywanych przez uwodornienie fenolu do cykloheksanolu i odwodnienie cykloheksanolu do cykloheksanonu.

Znane są sposoby otrzymywania cykloheksenu przez odszczepienie wody od cykloheksanolu. Reakcja ta następuje podczas przepuszczania cykloheksanolu nad ogrzanym kaolinem lub podczas odwadniania go za pomocą kwaśnego siarczanu potasowego. Cykloheksen można otrzymać również przez odszczepienie chlorowcowodoru od chlorowcopochodnych cykloheksenu stosując alkoholowy roztwór mocnych zasad lub katalitycznie przez selektywne uwodornienie benzenu.

Metody te nie dają się zastosować do wytwarzania cykloheksenu z pozostałości po destylacji cykloheksanolu i/lub cykloheksanonu przy produkcji jego z fenolu. Pozostałość po destylacji cykloheksanolu i/lub cykloheksanonu, otrzymanego na drodze uwodornienia fenolu i kolejnego katalitycznego uwodornienia cykloheksanolu, jest gęstą cieczą o dużej lepkości i ciemnym zabarwieniu, zawierającą produkty kondensacji cykloheksanolu i/lub cykloheksanonu powstałe w wyniku długotrwałego ogrzewania w urządzeniach destylacyjnych.

W skład tej pozostałości wchodzi frakcje wysoko- wrzące, zawierające głównie dwucykloheksyl, eter cykloheksyloxy, 2-cykloheksylocykloheksanol oraz

2

2-cykloheksenylocykloheksanon. Z analiz ilościowych tej mieszaniny wynika, że w zależności od parametrów procesu technologicznego wytwarzania cykloheksanonu, zawartość eteru cykloheksyloxy wynosi przeciętnie od 15—40% w stosunku do całości otrzymywanych, wysokowrzących produktów kondensacji.

Celem wynalazku jest wykorzystanie głównego składnika wysokowrzących frakcji eteru cykloheksyloxy na drodze przekształcenia go w cykloheksen, który może być ponownie użyty do produkcji cykloheksanonu.

Stwierdzono, że możliwe to jest dzięki katalitycznej konwersji eteru cykloheksyloxy występującego w mieszaninie wysokowrzących frakcji otrzymanych z pozostałości podestylacyjnych cykloheksanolu i/lub cykloheksanonu w procesie wytwarzania go z fenolu przez uwodornienie do cykloheksanolu i następnie utlenienie do cykloheksanonu. W tym celu wspomnianą pozostałość podestylacyjną ogrzewa się i odparowuje frakcję wysokowrzącą, składającą się głównie z eteru cykloheksyloxy, dwucykloheksyloxy oraz dimerów cykloheksanolu i cykloheksanonu. Frakcję tę wprowadza się do reaktora wypełnionego katalizatorem, stanowiącym glinokrzemiany metali alkalicznych i/lub ziem alkalicznych, zawierających ewentualnie dodatki soli lub tlenków metali I lub II grupy układu okresowego pierwiastków takich, jak srebro, cynk, kadm itp. względnie metali

o zmiennej wartościowości jak żelazo, kobalt, chrom, mangan itp.

W reaktorze, przy temperaturze 235—600°C, najkorzystniej 350—500°C następuje reakcja polegająca na odłączeniu wody od eteru cykloheksyloвого z utworzeniem cykloheksenu. Mieszaninę poreakcyjną odprowadza się poprzez skraplacz do rozdzielacza, skąd fazę organiczną kieruje się na destylację celem wydzielenia cykloheksenu i pozostałych składników.

Zaletą opisanego sposobu według wynalazku jest możliwość otrzymywania cykloheksenu z eteru cykloheksylowego, będącego produktem odpadowym. Otrzymany cykloheksen przeznacza się do produkcji cykloheksanonu.

Przykład I. Katalitycznej konwersji do cykloheksenu poddano frakcję uzyskaną z destylacji wysokowrzących produktów kondensacji, powstających ubocznie w procesie wytwarzania cykloheksanonu z fenolu, o temperaturze wrzenia 92—108°C przy 7 mm Hg, zawierającej 55% eteru cykloheksylowego oraz 37% dwucykloheksylu. 3500 g tej mieszaniny wprowadzono w postaci par do reaktora wypełnionego glinokrzemianem wapnia o zawartości 14,4% wagowo wapnia i 19,5% wagowo glinu z dodatkiem tlenku cynku w ilości 46,0% w stosunku do wapnia.

W reaktorze utrzymywano temperaturę wahającą się od 380°C do 420°C dozując frakcję w sposób ciągły z szybkością 375 g/litr katalizatora/godzinę. Produkt konwersji wykroplono i po oddzieleniu wody oraz osuszeniu bezwodnym chlorkiem wapnia destylowano pod normalnym ciśnieniem, uzyskując frakcję cykloheksenu o temperaturze wrzenia 81 do 85°C przy 742 mm Hg w ilości 1370 g, co stanowi 79,0% wydajności teoretycznej.

Przykład II. Konwersję eteru cykloheksylowego do cykloheksenu prowadzono identycznie jak

w przykładzie I z tym, że reaktor wypełniony był katalizatorem który stanowił glinokrzemian sodu o zawartości 14,5% wagowo sodu i 17,1% wagowo glinu. Przez destylację pod normalnym ciśnieniem 5 uzyskano frakcję cykloheksenu o temperaturze wrzenia 81—85°C przy 742 mm Hg w ilości 1460 g, co stanowi 84,2% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenia patentowe

- 10 1. Sposób wytwarzania cykloheksenu z wysokowrzących frakcji uzyskanych z pozostałości po destylacji cykloheksanolu i/lub cykloheksanonu otrzymywanego przez uwodornienie fenolu do cykloheksanolu i odwodnienie cykloheksanolu do cykloheksanonu, **znamienny tym**, że frakcje te poddaje się w przedziale temperatur 230—600°C, najkorzystniej 350—500°C reakcji wobec katalizatora glinokrzemianowego, po czym produkty wykrapla się i rozdziela znanymi metodami.
- 20 2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator służą glinokrzemiany metali alkalicznych.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator służą glinokrzemiany metali ziem alkalicznych.
- 25 4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że jako dodatki do katalizatora służą sole metali I i II grupy układu okresowego.
5. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że jako dodatki do katalizatora służą tlenki metali I i II grupy układu okresowego.
- 30 6. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że jako dodatki do katalizatora służą sole metali o zmiennej wartościowości.
- 35 7. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że jako dodatki do katalizatorów służą tlenki metali o zmiennej wartościowości.